

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-292523

(43)Date of publication of application : 08.10.2002

(51)Int.Cl.

B23H 3/04  
 B01J 47/12  
 B23H 3/08  
 C25D 11/06  
 C25D 11/34  
 C25D 17/00  
 C25F 3/00  
 C25F 7/00

(21)Application number : 2001-179340

(71)Applicant : EBARA CORP  
MORI YUZO

(22)Date of filing : 13.06.2001

(72)Inventor : MORI YUZO  
SHIRAKASHI MICHIIKO  
TAIMA YASUSHI  
OBATA ITSUKI  
SAITO TAKAYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000203786  
 2001014477

Priority date : 05.07.2000  
 23.01.2001

Priority country : JP

JP

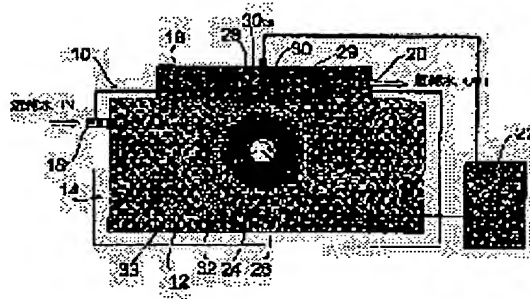
BEST AVAILABLE COPY

## (54) ELECTROCHEMICAL MACHINING METHOD AND APPARATUS

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrochemical machining method and an apparatus in which ultra pure water is used, and elimination processings of materials such as aluminum or iron are effectively carried out.

**SOLUTION:** A workpiece 28 which is made to be a positive pole and a negative pole 24 are disposed at a prescribed interval in ultra pure water 12, and catalyst imparted with an exchangability of strong basic anion is disposed between the workpiece 28 and the negative pole 24, and the workpiece 28 and the negative pole 24 are relatively moved while applying voltage between the workpiece 28 and the negative pole 24.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-292523  
(P2002-292523A)

(43) 公開日 平成14年10月8日 (2002.10.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 2 3 H 3/04		B 2 3 H 3/04	A 3 C 0 5 9
B 0 1 J 47/12		B 0 1 J 47/12	G
B 2 3 H 3/08		B 2 3 H 3/08	
C 2 5 D 11/06		C 2 5 D 11/06	Z
11/34	3 0 1	11/34	3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-179340 (P2001-179340)  
(22) 出願日 平成13年6月13日 (2001.6.13)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-203786 (P2000-203786)  
(32) 優先日 平成12年7月5日 (2000.7.5)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-14477 (P2001-14477)  
(32) 優先日 平成13年1月23日 (2001.1.23)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 000000239  
株式会社荏原製作所  
東京都大田区羽田旭町11番1号  
(71) 出願人 596041995  
森 勇蔵  
大阪府交野市私市8-16-19  
(72) 発明者 森 勇▲蔵▼  
大阪府交野市私市8丁目16-19  
(74) 代理人 100091498  
弁理士 渡邊 勇 (外1名)

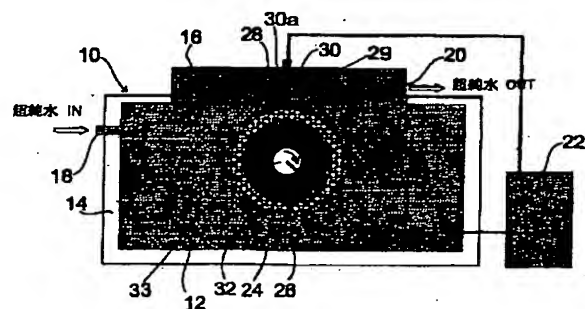
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解加工方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 電解液として超純水を使用し、しかもアルミニウムや鉄等の材料の除去加工を効率的に行うことができるようにした電解加工方法及び装置を提供する。

【解決手段】 超純水12中に、陽極とした被加工物28と陰極24とを所定の間隔を置いて配置し、被加工物28と陰極24との間に強塩基性アニオン交換能を付与した触媒32を配置し、被加工物28と陰極24との間に電圧を印加しつつ被加工物28と触媒32を相対運動させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超純水中に、陽極とした被加工物と陰極とを所定の間隔を置いて配置し、この被加工物と陰極との間に強塩基性アニオン交換能を付与した触媒を配置し、被加工物と陰極との間に電圧を印加しつつ該被加工物と前記触媒を相対運動させることを特徴とする電解加工方法。

【請求項 2】 前記被加工物は、アルミニウム、鉄及び銅のグループから選択されることを特徴とする請求項 1 記載の電解加工方法。

【請求項 3】 超純水を保持する加工槽と、該加工槽で保持した超純水に浸漬させて配置した陰極と、該陰極と所定の間隔を置いた位置に被加工物をその加工面を超純水に接触させて保持する被加工物保持部と、前記被加工物保持部で保持した被加工物を陽極とする陽極接点と、前記陰極と前記被加工物保持部で保持した被加工物との間に位置するように配置した強塩基性アニオン交換能を付与した触媒と、前記陰極と前記被加工物との間に電圧を印加する電源と、前記被加工物と前記触媒を相対運動させる移動機構とを有することを特徴とする電解加工装置。

【請求項 4】 超純水中に、陰極とした被加工物と陽極とを所定の間隔を置いて配置し、この被加工物と陽極との間に水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒を配置し、被加工物と陽極間に電圧を印加することを特徴とする電解加工方法。

【請求項 5】 前記被加工物と前記陽極間に電圧を印加しつつ、両者を相対運動させることを特徴とする請求項 4 記載の電解加工方法。

【請求項 6】 超純水を保持する加工槽と、該加工槽で保持した超純水に浸漬させて配置した陽極と、該陽極と所定の間隔を置いた位置に被加工物をその加工面を超純水に接触させて保持する被加工物保持部と、前記被加工物保持部で保持した被加工物を陰極とする陰極接点と、前記陽極と前記被加工物保持部で保持した被加工物との間に位置するように配置した水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒と、前記陽極と前記被加工物との間に電圧を印加する電源とを有することを特徴とする電解加工装置。

【請求項 7】 前記触媒が、イオン交換能を付与した不織布であることを特徴とする請求項 6 記載の電解加工装置。

【請求項 8】 前記イオン交換能を付与した不織布のイ

オン交換基が、強塩基性アニオン交換基及び強酸性カチオン交換基のグループから選択されることを特徴とする請求項 7 記載の電解加工装置。

【請求項 9】 超純水を保持する加工槽と、被加工物を着脱自在に保持して前記加工槽内の超純水中に浸漬させる回転自在な保持部と、前記加工槽内の超純水に浸漬させ、前記保持部で保持し超純水中に浸漬させた被加工物と所定間隔を置いて配置される加工電極と、

前記保持部で保持した被加工物と前記加工電極との間に配置され、前記加工電極と被加工物との間の水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒と、前記加工電極と被加工物との間に電圧を印加する電源と、前記加工電極と被加工物との間に該加工電極の回転方向の上流側から超純水を吹き付ける超純水ノズルとを有することを特徴とする電解加工装置。

【請求項 10】 前記加工槽内の超純水を循環させながら精製する超純水循環・精製装置と、前記超純水ノズルに高圧の超純水を供給する高圧超純水供給装置とを更に有することを特徴とする請求項 9 記載の電解加工装置。

【請求項 11】 超純水を保持する加工槽と、被加工物を着脱自在に保持して前記加工槽内の超純水中に浸漬させる回転自在な保持部と、円柱及び円筒状のうち少なくとも一方であって、前記保持部で保持した被加工物の回転面と平行な方向に軸心を有し、前記加工槽内の超純水に浸漬させ、前記保持部で保持し超純水中に浸漬させた被加工物と所定間隔を置いて配置される回転自在な加工電極と、前記保持部で保持した被加工物と前記加工電極との間に配置され、被加工物と加工電極との間の水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒と、前記加工電極と被加工物との間に電圧を印加する電源とを有することを特徴とする電解加工装置。

【請求項 12】 前記加工槽内の超純水を循環させながら精製する超純水循環・精製装置と、超純水ノズルに高圧の超純水を供給する高圧超純水供給装置とを更に有することを特徴とする請求項 11 記載の電解加工装置。

【請求項 13】 超純水を保持する加工槽と、被加工物を着脱自在に保持して前記加工槽内の超純水中に浸漬させる回転自在な保持部と、楕円体及び球状のうち少なくとも一方であって、前記保持部で保持した被加工物の回転面と平行な方向に軸心を有し、前記加工槽内の超純水に浸漬させ、前記保持部で保持し超純水中に浸漬させた被加工物と所定間隔を置いて配置される回転自在な加工電極と、前記保持部で保持した被加工物と前記加工電極との間に配置され、前記加工電極と被加工物との間の水分子を水

素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒と、前記加工電極と被加工物との間に電圧を印加する電源とを有することを特徴とする電解加工装置。

【請求項14】 前記加工槽内の超純水を循環させながら精製する超純水循環・精製装置と、超純水ノズルに高圧の超純水を供給する高圧超純水供給装置とを更に有することを特徴とする請求項13記載の電解加工装置。

【請求項15】 超純水中に、加工電極と被加工物とを所定の間隔を置いて配置し、この加工電極と被加工物との間に、水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒を配置して電圧を印加し、前記加工電極と被加工物の少なくとも一方を回転させつつ、該加工電極と被加工物の少なくとも一方の回転方向の上流側から加工電極と被加工物との間に超純水を吹き付けることを特徴とする電解加工方法。

【請求項16】 超純水中に、加工電極と被加工物とを所定の間隔を置いて配置し、この加工電極と被加工物との間に、水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒を配置して電圧を印加し、前記加工電極と被加工物とを互いに線接触させつつ両者を同時に回転させることを特徴とする電解加工方法。

【請求項17】 超純水中に、加工電極と被加工物とを所定の間隔を置いて配置し、この加工電極と被加工物との間に、水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒を配置して電圧を印加し、前記加工電極と被加工物とを互いに点接触させつつ両者を同時に回転させることを特徴とする電解加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超純水中での電気化学的な加工方法及び装置に係り、更に詳しくは、電解液に超純水のみを用いて、半導体材料や金属材料等の被加工物の除去加工もしくは酸化皮膜形成加工や被膜形成加工を可能とした電解加工方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、科学技術の発展のもとに新材料の開発が次々と進んでいるが、それらの新材料に対する有効な加工技術は未だ確立されておらず、常に新材料開発の後を追う立場となっている。

【0003】また、最近ではあらゆる機器の構成要素において微細化かつ高精度化が進み、サブミクロン領域での物作りが一般的となるにつれて、加工法自体が材料の特性に与える影響はますます大きくなっている。このような状況下においては、従来の機械加工のように、工具が被加工物を物理的に破壊しながら除去していく加工法

では、加工によって被加工物に多くの欠陥を生み出してしまいうため、被加工物の特性が劣化する。従って、いかに材料の特性を損なうことなく加工を行うことができるかが問題となってくる。

【0004】この問題を解決する手段として開発された特殊加工法に、化学研磨や電解加工、電解研磨等がある。これらの加工法は、従来の物理的な加工とは対照的に、化学的溶出反応を起こすことによって、除去加工等を行うものである。従って、塑性変形による加工変質層や転位等の欠陥は発生せず、前述の材料の特性を損なわずに加工を行うといった課題が達成される。

【0005】そして、更に注目されているのが、原子間の化学的な相互作用を利用した加工法である。これは、微粒子や化学反応性の高いラジカル等を利用した加工法である。これらの加工法は、被加工物と原子オーダでの化学反応により除去加工等を行うため、原子オーダの加工制御が可能である。この加工法の例としては、本発明者が開発したEEM(Elastic Emission Machining)やプラズマCVM(Chemical Vaporization Machining)等がある。EEMは、微粒子と被加工物間の化学反応を利用したもので、材料の特性を損なうことなく原子オーダの加工を実現している。また、プラズマCVMは、大気圧プラズマ中で生成したラジカルと被加工物とのラジカル反応を利用したもので、原子オーダの加工を実現している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前述の電解加工や電解研磨では、被加工物と電解液(NaCl, NaNO<sub>3</sub>, HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH等の水溶液)との電気化学的相互作用によって加工が進行するとされている。また、このような電解液を使用する限り、その電解液で被加工物が汚染されることは避けられない。

【0007】そこで、本発明者らは、中性及びアルカリ性の電解液では水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)が加工に関与していると考え、それならば微量の水酸化物イオンが存在している水によっても加工はできるとの考えに至った。そして実験的にも加工可能性を確認し、特開平10-58236号公報に開示されているように、微量の不可避不純物を除き超純水のみを用い、これにイオン積を増大させる水酸化物イオン増加処理を施す方法を提案した。

【0008】この方法によれば、水酸化物イオンの濃度が増大した超純水中に浸漬した被加工物を、水酸化物イオンによる化学的溶解反応もしくは酸化反応によって除去加工もしくは酸化皮膜形成加工する。また、水酸化物イオン増加処理として、イオン交換機能又は触媒機能を有する固体表面での電気化学反応を利用することも提案している。これにより、超純水中の水酸化物イオンを利用して加工面に不純物を残さない、清浄な加工を行うと

とができる斬新な加工方法が創出されたのである。この加工方法の用途は、半導体製造分野をはじめ、非常に広いと予測される。このように、化学反応を利用した低ダメージ加工法で、かつクリーンで環境負荷の小さな加工方法として、本発明者は電解液として超純水を用いた加工方法を提案した。

【0009】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、電解液として超純水を使用し、しかもアルミニウムや鉄等の材料の除去加工を効率的に行うことができるようにした電解加工方法及び装置を提供することを第1の目的とする。

【0010】また、本発明は、電解液として超純水を使用し、しかもアルミニウムやシリコン等の材料にあっても、酸化皮膜の生成のみならず、除去加工ができるようにした電解加工方法及び装置を提供することを第2の目的とする。

【0011】更に、本発明は、被加工物の加工精度を更に向上できるようにした電解加工装置及び方法を提供することを第3の目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成するために、本発明の第1の態様は、超純水中に、陽極とした被加工物と陰極とを所定の間隔を置いて配置し、この被加工物と陰極との間に強塩基性アニオン交換能を付与した触媒を配置し、被加工物と陰極との間に電圧を印加しつつ該被加工物と前記触媒を相対運動させることを特徴とする電解加工方法である。

【0013】このように、被加工物を陽極とした超純水中で、かつ強塩基性アニオン交換能を付与した触媒の存在の下で電解加工を施すことで、アルミニウムや鉄といった、これまで除去加工が困難であった材料の効率的な除去加工が可能となる。また、被加工物と対抗電極である陰極との間を流れる超純水の流速を上げて、安定な加工を行うことができる。

【0014】本発明の好ましい一態様は、前記被加工物は、アルミニウム、鉄及び銅のグループから選択されることを特徴とする。

【0015】本発明の第2の態様は、超純水を保持する加工槽と、該加工槽で保持した超純水に浸漬させて配置した陰極と、該陰極と所定の間隔を置いた位置に被加工物をその加工面を超純水に接触させて保持する被加工物保持部と、前記被加工物保持部で保持した被加工物を陽極とする陽極接点と、前記陰極と前記被加工物保持部で保持した被加工物との間に位置するように配置した強塩基性アニオン交換能を付与した触媒と、前記陰極と前記被加工物との間に電圧を印加する電源と、前記被加工物と前記触媒を相対運動させる移動機構とを有することを特徴とする電解加工装置である。

【0016】上記第2の目的を達成するため、本発明の第3の態様は、超純水中に、陰極とした被加工物と陽極

とを所定の間隔を置いて配置し、この被加工物と陽極との間に水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒を配置し、被加工物と陽極間に電圧を印加することを特徴とする電解加工方法である。

【0017】このように、被加工物を陰極とした超純水中での電解加工を施すことで、シリコンやアルミニウムといった、これまで陽極としては皮膜の生成しか起こらず、除去加工が困難であった多くの材料の除去加工が可能となる。

【0018】本発明の第4の態様は、前記被加工物と前記陽極間に電圧を印加しつつ、両者を相対運動させることを特徴とする請求項4記載の電解加工方法である。

【0019】このように、被加工物と陽極間とを相対運動させることで、被加工物と対抗電極である陽極との間を流れる超純水の流速を上げて、安定な加工を行うことができる。

【0020】本発明の第5の態様は、超純水を保持する加工槽と、該加工槽で保持した超純水に浸漬させて配置した陽極と、該陽極と所定の間隔を置いた位置に被加工物をその加工面を超純水に接触させて保持する被加工物保持部と、前記被加工物保持部で保持した被加工物を陰極とする陰極接点と、前記陽極と前記被加工物保持部で保持した被加工物との間に位置するように配置した水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒と、前記陽極と前記被加工物との間に電圧を印加する電源とを有することと特徴とする電解加工装置である。

【0021】本発明の好ましい一態様は、前記触媒が、イオン交換能を付与した不織布であることを特徴とする。このような不織布は、適当な繊維径と空隙率を有する不織布に、例えば、 $\gamma$ 線を照射した後グラフト重合を行う所謂放射線グラフト重合法により作製される。なお、触媒部材としては、イオン交換繊維で作った布や、イオン交換基を導入したネット等が挙げられる。

【0022】不織布と陽極、又は不織布と被加工物（陰極）との間の隙間については、電流値を大きくすることができる点で、両方の極に接触している方が有利であり、反応生成物が電極と不織布の間に溜まりやすく、加工が不均一になる恐れがある場合には、超純水の流速を上げることでそれを解消することができる。なお、反応生成物を速やかに被加工物や陽極から取り除くようにするために、不織布と電極、特に被加工物との間に隙間を設けるようにしてもよい。

【0023】本発明の他の好ましい一態様は、前記イオン交換能を付与した不織布のイオン交換基が、強塩基性アニオン交換基及び強酸性カチオン交換基のグループから選択されることを特徴とする。不織布を変えることによって、除去加工速度や皮膜生成速度を制御することができる。

【0024】上記第3の目的を達成するため、本発明の第5の態様は、超純水を保持する加工槽と、被加工物を

10

20

30

40

50

着脱自在に保持して前記加工槽内の超純水中に浸漬させる回転自在な保持部と、前記加工槽内の超純水中に浸漬させ、前記保持部で保持し超純水中に浸漬させた被加工物と所定間隔を置いて配置される加工電極と、前記保持部で保持した被加工物と前記加工電極との間に配置され、前記加工電極と被加工物との間の水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒と、前記加工電極と被加工物との間に電圧を印加する電源と、前記加工電極と被加工物との間に該加工電極の回転方向の上流側から超純水を吹き付ける超純水ノズルとを有することを特徴とする電解加工装置である。

【0025】これにより、加工表面での表面粗さを低減することができる。これは、加工電極と被加工物との間に該加工電極の回転方向の上流側から吹き付ける超純水で、加工電極の回転のみでは除去されにくい気泡や加工生物などを効果的に除去するなど、平坦化を妨げる可能性のある要因を排除し、また、触媒として強酸性陽イオン交換繊維を使用した時の特有の現象である繊維の付着も抑えることができるためであると考えられる。

【0026】本発明の第6の態様は、超純水を保持する加工槽と、被加工物を着脱自在に保持して前記加工槽内の超純水中に浸漬させる回転自在な保持部と、円柱及び円筒状のうち少なくとも一方であって、前記保持部で保持した被加工物の回転面と平行な方向に軸心を有し、前記加工槽内の超純水中に浸漬させ、前記保持部で保持し超純水中に浸漬させた被加工物と所定間隔を置いて配置される回転自在な加工電極と、前記保持部で保持した被加工物と前記加工電極との間に配置され、被加工物と加工電極との間の水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒と、前記加工電極と被加工物との間に電圧を印加する電源とを有することを特徴とする電解加工装置である。

【0027】これにより、加工電極のみを回転させて加工を行った際に生じる、加工電極の運動方向の加工痕を除去することができる。

【0028】本発明の第7の態様は、超純水を保持する加工槽と、被加工物を着脱自在に保持して前記加工槽内の超純水中に浸漬させる回転自在な保持部と、楕円体及び球状のうち少なくとも一方であって、前記保持部で保持した被加工物の回転面と平行な方向に軸心を有し、前記加工槽内の超純水中に浸漬させ、前記保持部で保持し超純水中に浸漬させた被加工物と所定間隔を置いて配置される回転自在な加工電極と、前記保持部で保持した被加工物と前記加工電極との間に配置され、前記加工電極と被加工物との間の水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒と、前記加工電極と被加工物との間に電圧を印加する電源とを有することを特徴とする電解加工装置である。

【0029】これにより、加工表面での表面粗さを低減することができる。これは、加工部の面積が小さいこと

で、加工部周辺への超純水の供給が容易に行われて、安定した条件で加工が進行しているためであると考えられる。

【0030】これらの場合において、前記加工槽内の超純水を循環させながら精製する超純水循環・精製装置と、超純水ノズルに高圧の超純水を供給する高圧超純水供給装置を更に有することが好ましい。

【0031】本発明の第8の態様は、超純水中に、加工電極と被加工物とを所定の間隔を置いて配置し、この加工電極と被加工物との間に、水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒を配置して電圧を印加し、前記加工電極と被加工物の少なくとも一方を回転させ、該加工電極と被加工物の少なくとも一方の回転方向の上流側から加工電極と被加工物との間に超純水を吹き付けることを特徴とする電解加工方法である。

【0032】本発明の第9の態様は、超純水中に、加工電極と被加工物とを所定の間隔を置いて配置し、この加工電極と被加工物との間に、水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒を配置して電圧を印加し、前記加工電極と被加工物とを互いに線接触させつつ両者を同時に回転させることを特徴とする電解加工方法である。

【0033】本発明の第10の態様は、超純水中に、加工電極と被加工物とを所定の間隔を置いて配置し、この加工電極と被加工物との間に、水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒を配置して電圧を印加し、前記加工電極と被加工物とを互いに点接触させつつ両者を同時に回転させることを特徴とする電解加工方法である。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施形態における電解加工装置を図1乃至図4を参照して説明する。図1は、本発明の第1の実施形態における電解加工装置を示す概略図である。この電解加工装置10は、超純水12を内部に保持する、例えばアクリル製の加工槽14と、この加工槽14の上端開口部を開閉自在に閉塞する蓋体16と、加工槽14内に超純水12を供給する超純水供給配管18とを備えている。加工槽14には、蓋体16との間から超純水12の一部を系外に排出する超純水出口20が設けられている。

【0035】加工槽14の内部には、例えばステンレス製の回転電極からなり、電源22から延びる陰極24が回転自在に配置されている。この陰極24の表面は、陰極24が溶出しないよう、白金箔等の表面皮膜26で被覆されている。一方、蓋体16の裏面には、例えばアルミニウム等の被加工物28を着脱自在に保持する被加工物保持部29が設けられている。更に、蓋体16には、電源22から延びる陽極電極30が取付けられ、蓋体16の裏面に被加工物28を保持した時、陽極電極30と被加工物28とが陽極接点30aにおいて接触して被加



工物28が陽極となるようになっている。

【0036】陰極24の表面には、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布(触媒)32が陰極24の表面に密着させて取付けられている。この不織布32の厚みは、蓋体16の裏面に被加工物28を保持して加工槽14の上端開口部を蓋体16で閉塞した時に、この上端が被加工物28の下面(被加工面)に接触するように設定されている。不織布32とこれに接触する被加工物28とは、陰極24に取り付けられた回転機構(移動機構)33により相対的に回転(移動)される。

【0037】この強塩基性アニオン交換能を付与した不織布32は、例えば繊維径20~50 $\mu$ mで空隙率が約90%のポリオレフィン製の不織布に、 $\gamma$ 線を照射した後グラフト重合を行う所謂放射線グラフト重合によりグラフト鎖を導入し、導入したグラフト鎖をアミノ化して第4級アンモニウム基を導入して作製される。導入されるイオン交換基の容量は、導入するグラフト鎖の量により決定されるが、この場合における不織布のイオン交換容量は、例えば1~1.45meq/gである。なお、触媒部材としては、強塩基性アニオン交換繊維で作った布や、強塩基性アニオン交換基を導入したネット等が挙げられる。

【0038】加工目的と被加工物28の特性により、不織布32と被加工物28との間に隙間を設けてもよい。あるいは、不織布32を被加工物28側に取付けて、不織布32と陰極24との間に隙間を設けるようにしてもよい。

【0039】このような装置において、超純水供給配管18を介して加工槽14内に超純水12を供給し、超純水出口20から超純水12の一部を系外に排出しつつ、陰極24と陽極とした被加工物28に電源22を接続して両極24、28間に電圧を印加し、同時に、必要に応じて、不織布32を陰極24と一体に回転させる。超純水12中の水分子は、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布32によって水酸化物イオンと水素イオンに分解される。生成された水酸化物イオンは、被加工物28と陰極24との間の電界と超純水12の流れとによって被加工物28の表面に供給される。これによって、被加工物近傍の水酸化物イオンの密度が高められ、被加工物原子と水酸化物イオンとが反応する。反応によって生成された反応物質は超純水12中に溶出し、被加工物28の表面に沿った超純水12の流れによって被加工物28から除去される。このように、被加工物28の表面層の除去加工が行われる。上述のように、加工槽14内に超純水12の流れが形成され、これが不織布32内を流通することにより、水素イオンと水酸化物イオンが多量に生成され、これを被加工物28の表面に供給して効率のよい加工を行うことができる。なお、被加工物原子と水酸化物イオンとの酸化反応によって被加工物表面に清浄な酸化被膜を形成することで酸化被膜形成加工を行い、

その集積によって目的とする形状を得るようにより用いることもできる。

【0040】なお、陰極(回転電極)24を回転させることによって、陽極とした被加工物28と対向電極である陰極24との間にある超純水12を効果的に置換することが可能になり、これにより、加工に伴って発生するガスや加工生成物を効率的に除去して安定な加工を行うことができる。加工点の超純水の流速を上げる手段としては、電極(ここでは陰極24)を回転させる他に、加工点にある超純水に流れを与える手段(例えばポンプ手段)を別に設けることが考えられる。

【0041】本発明によれば、超純水以外のケミカルを使用しないので、加工槽14内の汚染は加工工程で発生する反応生成物のみである。超純水の循環処理を行うことで、排水量も低減し、また、薬液の処理も不要であるので、稼動コストを極めて小さく抑えることができる。

【0042】また、加工後に生じる可能性のある加工くずを加工部の下流側で強制的に吸い取ることで、加工雰囲気清浄にしている。更に、超純水を常時オーバーフローさせて置換し、図示しない別の超純水装置で加工槽14内の超純水12を精製している。

【0043】(実施例1)図1に示す電解加工装置を用いて、アルミニウム(A1)の除去加工を行った。使用した試料は、超純水に面する下面(被加工面)12、5mm $\times$ 34mmの寸法の内、12、5mm $\times$ 8mmの部分のみを露出させて超純水に接触させ、他の部分はPEEK材(ポリエーテルエーテルケトン)でマスクした。加工条件は、下記の表1に示す通りである。この時の電流密度と加工速度の関係を図2に“陽極アニオン繊維”の線図として示す。

【表1】

加工条件	
電圧印加時間	600秒
回転数	200rpm
ギャップ	0mm

【0044】また、電源の電極を逆、即ち加工物を陰極とし、その他の構成及び加工条件を同じにして、アルミニウムの除去加工を行った時の電流密度と加工速度の関係を図2に“陰極アニオン繊維”の線図として示す。更に、加工物を陰極とし、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布の代わりに強酸性カチオン交換能を付与した不織布を使用し、その他の構成及び加工条件を同じにして、アルミニウムの除去加工を行った時の電流密度と加工速度の関係を図2に“陰極カチオン繊維”の線図としてそれぞれ示す。

【0045】この図2から、アルミニウムの除去加工においては、被加工物を陽極とし、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布を使用すると、被加工物を陰極とし、強塩基性アニオン交換能や強酸性カチオン交換能を付与した不織布を使用した場合よりも、遙かに速い加工



速度が得られることが判る。

【0046】(実施例2) 実施例1で述べた装置を用い、実施例1と同じ加工条件で鉄(Fe)の除去加工を行った。この時の電流密度と加工速度の関係を図3に“陽極アニオン繊維”の線図として示す。また、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布の代わりに強酸性カチオン交換能を付与した不織布を使用し、その他の構成及び加工条件を同じにして、鉄の除去加工を行った時の電流密度と加工速度の関係を図3に“陽極カチオン繊維”の線図として示す。

【0047】この図3から、鉄の除去加工にあつては、被加工物を陽極とし、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布を使用すると、強酸性カチオン交換能を付与した不織布を使用した場合よりも、1.0~2.0倍も速い加工速度が得られることが判る。

【0048】(実施例3) 実施例1で述べた装置を用い、実施例1と同じ加工条件で銅(Cu)の除去加工を行った。この時の電流密度と加工速度の関係を図4に“陽極アニオン繊維”の線図として示す。また、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布の代わりに強酸性カチオン交換能を付与した不織布を使用し、その他の構成及び加工条件を同じにして、銅の除去加工を行った時の電流密度と加工速度の関係を図4に“陽極カチオン繊維”の線図として示す。

【0049】この図4から、銅の除去加工にあつては、被加工物を陽極となし、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布を使用すると、強酸性カチオン交換能を付与した不織布を使用した場合よりも、1.5倍程度速い加工速度が得られることが判る。以上説明したように、本発明によれば、アルミニウムや鉄などの除去加工が困難であった材料であっても、効率的な除去加工が可能となる。しかも、水素イオンや水酸化物イオンと被加工物原子の電気化学的作用による加工であるため、被加工物に物理的な欠陥を与えて特性を損なうことがない。また、従来の一般的な電解加工等で使用する水溶液と異なり、超純水中には、水素イオン、水酸化物イオン及び水分子のみが存在し、金属イオン等の不純物は存在しないので、外部からの不純物の遮断が完全であれば、完全に清浄な雰囲気中での加工が可能となる。更に超純水のみを使用するため、廃液処理への負荷が極めて小さくて済み、加工コストの大幅な低減も可能である。

【0050】次に、本発明の第2の実施形態における電解加工装置を図5乃至図9を参照して説明する。図5は、本発明の実施形態の電解加工装置を示す概略図である。この電解加工装置110は、超純水112を内部に保持する、例えばアクリル製の加工槽114と、この加工槽114の上端開口部を開閉自在に閉塞する蓋体116と、加工槽114内に超純水112を供給する超純水供給配管118とを備えている。加工槽114には、蓋体116との間から超純水112の一部を系外に排出す

る超純水出口120が設けられている。

【0051】加工槽114の内部には、例えばステンレス製の回転電極からなり、電源122から延びる陽極124が回転自在に配置されている。この陽極124の表面は、陽極124が溶出しないよう、白金箔等の表面皮膜126で被覆されている。一方、蓋体116の裏面には、例えばシリコン等の被加工物128を着脱自在に保持する被加工物保持部129が設けられている。更に、蓋体116には、電源122から延びる陰極電極130が取付けられ、蓋体116の裏面に被加工物128を保持した時、陰極電極130と被加工物128とが陰極接点130aにおいて接触して被加工物128が陰極となるようになっている。

【0052】陽極124の表面には、イオン交換材料であるイオン交換能を付与した不織布(触媒)132が、陽極124の表面に密着させて取付けられている。この不織布132の厚みは、蓋体116の裏面に被加工物128を保持して加工槽114の上端開口部を蓋体116で閉塞した時に、この上端が被加工物128の下面(被加工面)に接触するように設定されている。

【0053】このような不織布132は、適当な繊維径と空隙率を有する不織布に、例えば、 $\gamma$ 線を照射した後グラフト重合を行う所謂放射線グラフト重合法により作製される。なお、触媒部材としては、イオン交換繊維で作った布や、イオン交換基を導入したネット等が挙げられる。このイオン交換能を付与した不織布132のイオン交換基としては、強塩基性アニオン交換基又は強酸性カチオン交換基が挙げられる。

【0054】加工目的と被加工物128の特性により、不織布132と被加工物128との間に隙間を設けてもよい。あるいは、不織布132を被加工物128側に取付けて、不織布132と陽極124との間に隙間を設けるようにしてもよい。

【0055】このような装置において、超純水供給配管118を介して加工槽114内に超純水112を供給し、超純水出口120から超純水112の一部を系外に排出しつつ、陽極124と陰極とした被加工物128に電源122を接続して両極124、128間に電圧を印加し、同時に、必要に応じて、陽極124を回転させる。これにより、イオン交換能を付与した不織布132の固体表面での化学反応により生成した水素イオンと水酸化物イオンとによって、除去加工又は酸化皮膜形成加工を行う。これにより、加工槽114内に超純水の流れが形成され、これが不織布132内を流通することにより、水素イオンと水酸化物イオンを多量に生成され、これを被加工物128の表面に供給して効率のよい加工を行なうことができる。

【0056】陽極(回転電極)124を回転させることによって、陰極とした被加工物128と対向電極である陽極124との間にある超純水112を効果的に置換す

ることが可能になり、これにより、加工に伴って発生するガスや加工生成物を効率的に除去して安定な加工を行うことができる。加工点の超純水の流速を上げる手段としては電極（ここでは陽極）を回転させる、もしくは加工点にある超純水に流れを与える手段（例えばポンプ手段）を別に設けることが考えられる。

【0057】本発明は、超純水以外のケミカルを使用しないので、加工槽114内の汚染は加工工程で発生する反応生成物のみである。超純水の循環処理を行うことで、排水量も低減し、また、薬液の処理も不要であるので、稼動コストを極めて小さく抑えることができる。

【0058】また、加工後に生じる可能性のある加工くずは河口部の下流側で強制的に加工くずを吸い取り、加工雰囲気を清浄にしている。更に、超純水は常時オーバーフローをして置換し、図示しない別の超純水装置にて加工槽内の超純水を精製している。

【0059】（実施例4）図5に示す電解加工装置を用いて、シリコンの加工を行った。使用したシリコンは、抵抗率11.5～15.5Ω・cmのp型シリコンで、超純水に面する下面（被加工面）12.5mm×34mmの寸法の内、12.5mm×8mmの部分のみを露出させて超純水に接触させ、他の部分はPEEK材（ポリエーテルエーテルケトン）でマスクした。水分子の分解を促進する触媒材料として、強塩素基性アニオン交換能を付与した不織布（アニオン繊維）を用いた。加工条件は、下記の表2に示す通りであり、3種類の電流密度条件で加工速度と陽極の回転速度の関係を測定した。結果を図6に示す。

【表2】

加工条件	
一定電流	30 mA/cm <sup>2</sup> 100 mA/cm <sup>2</sup> 300 mA/cm <sup>2</sup>
電圧印可時間	30分
触媒材料	アニオン繊維
回転速度	0～250 rpm
ギャップ	0 mm

【0060】図6に示すように、陽極の回転速度が0 rpm（100 mA/cm<sup>2</sup>）、或いは200 rpm（30, 100 mA/cm<sup>2</sup>）の場合は、皮膜を形成することができ、陽極の回転速度が20～150 rpmの間ではシリコンを除去加工することができた。すなわち、シリコンにあっては、被加工物（シリコン）を陽極にした場合には酸化皮膜の生成のみしか起こらなかったが、被加工物（シリコン）を陰極として、電流密度と陽極の回転速度を適当に制御することによって、皮膜形成と除去加工のいずれの加工も可能となる。

【0061】（比較例1）図5に示す電解加工装置を用い、両電極間に電圧を印加せず（電流を流さず）60 rpmで陽極を回転させてシリコンの加工を行った。この場合、シリコンの表面に変化は見られず、皮膜の生成

や除去加工は起きなかった。このことから、本発明の除去加工の原理が、単純な機械加工ではなく、電圧を印加したことによる電気化学的な反応が加工現象に寄与していることが判る。

【0062】（比較例2）水分子の分解を促進する触媒材料として、強塩素基性アニオン交換能を付与した不織布の代わりに、強酸性カチオン交換能を付与した不織布を用いて同様の加工を行った。この場合、シリコンの表面にほとんど変化は見られず、皮膜の生成や除去加工は起きなかった。このことから、被加工物の電気的な極性のみならず、イオン交換不織布の種類にも本発明の加工現象が依存することが判る。

【0063】（実施例5）実施例4におけるp型シリコンの代わりに、これと抵抗率が同程度のn型シリコンを被加工物として、下記の表3に示す加工条件で加工を行って、電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>の場合の加工速度と陽極の回転速度の関係を測定した。結果をp型シリコンの場合と比較して図7に示す。

【表3】

加工条件	
一定電流	100 mA/cm <sup>2</sup>
電圧印可時間	30分
触媒材料	アニオン繊維
回転速度	0～200 rpm
ギャップ	0 mm

【0064】図7に示すように、電流密度と回転速度が同じ程度で比較すると、p型シリコンよりn型シリコンの方が除去加工速度が速い傾向が見られる。

【0065】（実施例6）実施例4と同様の電解加工装置を用い、陰極の被加工物としてアルミニウムを用いて、下記の表4に示す加工条件で除去加工を行った。この時の、触媒材料として強酸性カチオン交換能を付与した不織布（カチオン交換繊維）を使用した結果を図8に、触媒材料として、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布（アニオン繊維）を使用した結果を図9に示す。ここで、強酸性カチオン交換能を付与した不織布は、繊維径20～50μmで空隙率が約90%のポリオレフィン製の不織布に、γ線を照射した後グラフト重合を行う所謂放射線グラフト重合法によりグラフト鎖を導入し、導入したグラフト鎖をスルホン化してスルホン酸基を導入したものである。この不織布のイオン交換容量は、2.8 meq/gであった。

【表4】

加工条件	
触媒材料	カチオン交換繊維 アニオン交換繊維
被加工金属	アルミニウム
電流密度	0 A/cm <sup>2</sup> 0.5 A/cm <sup>2</sup> 1.0 A/cm <sup>2</sup> 2.0 A/cm <sup>2</sup>
電圧印可時間	600秒
回転数	200rpm
ギャップ	0 mm

\*10

	強塩基性 アニオン交換不織布	強酸性 カチオン交換不織布
Al	○	○
Si	○	●

○：除去加工

●：皮膜形成

【0068】この表5から、陽極で皮膜の生成しか起こらなかったアルミニウム、シリコンに関しては、陰極にすることによって除去加工が可能となる。

【0069】以上説明したように、本発明の第2の実施形態によれば、シリコンやアルミニウムなどこれまで陽極としては皮膜の生成しか起こらず、除去加工が困難であった材料であっても、陰極とすることによって除去加工が可能となる。また、電流密度や回転速度（相対運動速度）を制御したり、触媒（不織布）を変えることで除去加工速度、皮膜生成速度を制御することが可能となる。

【0070】しかも、水素イオンや水酸化物イオンと被加工物原子の電気化学的作用による加工であるため、被加工物に物理的な欠陥を与えて特性を損なうことない。また、従来の一般的な電解加工等で使用する水溶液と異なり、超純水中には、水素イオン、水酸化物イオン及び水分子のみが存在し、金属イオン等の不純物は存在しないので、外部からの不純物の遮断が完全であれば、完全に清浄な雰囲気中での加工が可能となる。更に超純水のみを使用するため、廃液処理への負荷が極めて小さくて済み、加工コストの大幅な低減も可能である。

【0071】次に、本発明の第3の実施形態における電解加工装置を図10乃至図13を参照して説明する。被加工物と加工電極が平行に配置され、被加工物と加工電極との間に相対運動のない場合、加工に伴い発生する加工生成物や気泡が電極間に溜まり、加工後の表面粗さが加工前よりも大きくなってしまふ。この問題は、対向電極（加工電極）を回転させ、電極間に溜まる加工生成物や気泡を積極的に除去することである程度解決できるが、それでも回転方向に沿った100ミクロンピッチ程度のうねりや、直径1ミクロンから10ミクロンのエッチビット、更にはイオン交換繊維の痕（加工痕）などが加工表面に残り、表面粗さは中心線平均粗さ（Ra）で100nm程度に止まっている。このような問題は、以

\*【0066】これらの図8及び図9から、除去加工の起こる条件では、加工速度は電流密度にほぼ比例しており、電流密度に依らずに同じ反応で除去加工現象が進行していると考えられる。

【0067】使用する触媒材料によってどのような加工現象が起こるかを、シリコンの結果を合わせて下記の表5に示す。除去加工、皮膜形成の判断は、質量変化及び表面形状（加工部と非加工部の段差）を基に行った。

【表5】

下に述べる本発明の第3の実施形態における電解加工装置によれば解決することができる。

【0072】図10乃至図12は、本発明の第3の実施形態における電解加工装置の全体構成を示す概略図である。この電解加工装置は、例えばステンレス製で超純水210を保持する加工槽212を有する加工装置本体214と、廃液タンク216、超純水循環・精製部218及び高圧ポンプ220を有する超純水循環・精製装置222と、ブランジャポンプ224及び圧力トランスミッタ226を有する高圧超純水供給装置228とから主に構成されている。

【0073】加工装置本体214は、図11及び図12に詳細に示すように、加工槽212の内部に配置され、XYθの3自由度を持つ。加工装置本体214は、半導体ウエハ等の被加工物Wを吸着等によって着脱自在に水平に保持する保持部（保持テーブル）230を有している。保持部230で保持された被加工物Wは、超純水210中に浸漬された状態で、X、Y方向に水平移動自在で、θ軸（Z軸）を中心に水平面上を回転するようになっている。この保持部230は、被加工物Wを保持するとともに、被加工物Wへの給電を行う役割を果たすもので、例えばチタン製でその表面に1μmの白金めっきが施されている。また、ラジアル方向、スラスト方向ともに超純水による静圧軸受232（図10参照）で支持されている。

【0074】この保持部230の上方に位置して、円柱又は円筒状で、その軸心O-Oが水平方向に延びる加工電極（対向電極）234が、軸心O-Oに沿って延び、上下動自在な回転軸236に連結されて配置されている。これによって、加工電極234は、回転軸236の回転に伴って軸心O-Oを中心に自転し、しかも保持部230で保持した被加工物Wとの間隔が調整できるようになっている。この加工電極234は、例えばステンレス製で、電解反応を安定させるとともに、超純水中への

不純物の溶出を防止するため、例えば  $1\mu\text{m}$  の Pt めっきが施されている。また回転軸 236 は、保持部 230 と同様に、ラジアル方向、スラスト方向ともに超純水による静圧軸受（図示せず）で支持されている。

【0075】加工電極 234 の胴部外周面には、該加工電極 234 と被加工物 W との間の超純水 210 の水分子を水素イオンと水酸化物イオンに分解する触媒としてのイオン交換体 238 が該外周面に密着して取付けられている。このイオン交換体（触媒）238 は、例えば、アニオン交換能又はカチオン交換能を付与した不織布で構成されている。カチオン交換体は、好ましくは強酸性カチオン交換基（スルホン酸基）を担持したものであるが、弱酸性カチオン交換基（カルボキシル基）を担持したものでよい。また、アニオン交換体は、好ましくは強塩基性アニオン交換基（4 級アンモニウム基）を担持したものであるが、弱塩基性アニオン交換基（3 級以下のアンモニウム基）を担持したものでよい。

【0076】ここで、例えば、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布は、例えば繊維径  $20\sim 50\mu\text{m}$  で空隙率が約 90% のポリオレフィン製の不織布に、 $\gamma$ 線を照射した後グラフト重合を行う所謂放射線グラフト重合法によりグラフト鎖を導入し、導入したグラフト鎖をアミノ化して第 4 級アンモニウム基を導入して作製される。導入されるイオン交換基の容量は、導入するグラフト鎖の量により決定されるが、この場合における不織布のイオン交換容量は、例えば  $1\sim 1.45\text{meq/g}$  である。なお、触媒部材としては、強塩基性アニオン交換繊維で作った布や、強塩基性アニオン交換基を導入したネット等が挙げられる。一方、強酸性カチオン交換能を付与した不織布は、繊維径  $20\sim 50\mu\text{m}$  で空隙率が約 90% のポリオレフィン製の不織布に、 $\gamma$ 線を照射した後グラフト重合を行う所謂放射線グラフト重合法により、導入したグラフト鎖をスルホン化してスルホン酸基を導入して製作される。この場合における不織布のイオン交換容量は、例えば  $2.8\text{meq/g}$  である。

【0077】そして、一般には、加工電極 234 を下降させ、この下端部を保持部 230 で保持した被加工物 W の表面に接触させて加工を行うが、加工目的と被加工物 W の特性により、イオン交換体 238 と被加工物 W との間に隙間を設けて状態で加工を行ってもよい。また、イオン交換体 238 を被加工物 W 側に取付けて、イオン交換体 238 と加工電極 234 との間に隙間を設けるようにしてもよい。

【0078】更に、加工電極 234 と保持部 230 で保持した被加工物 W との間に電圧を印加する電源 240 が備えられている。なお、この例では、例えば被加工物としての銅を電解研磨するため、加工電極 234 を電源 240 の陰極に、被加工物（銅）W を電源 240 の陽極にそれぞれ接続した例を示している。被加工物の種類によっては、加工電極 234 を電源 240 の陽極に、被加工

物（銅）W を電源 240 の陰極にそれぞれ接続してもよい。

【0079】ここで、保持部 230 は鉛直軸を中心として、加工電極 234 は水平軸を中心として、超純水 210 を巻き込む方向にそれぞれ回転するように構成され、この回転方向の上流側に、保持部 230 で保持した被加工物 W と加工電極 234 との間に超純水を高圧で吹き付ける超純水ノズル 242 が配置されている。これにより、加工電極 234 と被加工物 W との間に加工電極 234 の少なくとも一方を回転させながら、この回転方向の上流側から加工電極 234 と被加工物 W との間に超純水 210 を吹き付けて、加工電極 234 と被加工物 W との間に溜まる気泡や加工生物などを効果的に除去できるようになっている。

【0080】この超純水ノズル 242 には、図 10 に示すように、超純水循環・精製装置 222 の超純水循環・精製部 218 で精製された超純水が、高圧超純水供給装置 228 の圧力トランスミッタ 226 からプランジャポンプ 224 を介して昇圧されて供給されるようになっている。

【0081】また、加工槽 212 内の超純水 210 は、図 10 に示すように、オーバーフローして廃液タンク 216 に溜まり、超純水循環・精製装置 222 で精製された後、高圧ポンプ 220 から加工槽 212 内に戻される。また、この超純水 210 の一部は、静圧軸受 232 にも供給される。

【0082】このような装置において、保持部 230 で被加工物 W を保持し、加工電極 234 を下降させて、この加工電極 234 の周囲に取付けたイオン交換体 238 を被加工物 W の表面に線接触又は近接させる。この状態で、超純水循環・精製装置 222 によって、加工槽 212 内の超純水 210 を精製しながら循環させつつ、加工電極 234 を電源 240 の陰極に、被加工物 W を電源 240 の陽極にそれぞれ接続して、両極 234、240 間に電圧を印加する。同時に、保持部 230 と加工電極 234 とを超純水 210 を巻き込む方向に同時に回転させ、この回転方向の上流側に配置した超純水ノズル 242 から加工電極 234 と被加工物 W との間に超純水を高圧で吹き付ける。これにより、イオン交換体（触媒）238 の固体表面での化学反応により生成した水素イオンと水酸化物イオンとによって、除去加工を行う。この場合、加工槽 212 内に超純水 210 の流れが形成され、これがイオン交換体（不織布）238 内を流通することにより、水素イオンと水酸化物イオンが多量に生成され、これを被加工物 W の表面に供給して効率のよい加工を行うことができる。

【0083】ここで、保持部 230 と加工電極 234 とを超純水 210 を巻き込む方向に同時に回転させ、この回転方向の上流側から加工電極 234 と被加工物 W との間に超純水を高圧で吹き付けることによって、被加工物

Wと加工電極234との間にある超純水210を効果的に置換することが可能になり、これにより、加工に伴って発生するガスや加工生成物を効率的に除去して安定な加工を行うことができる。

【0084】図13は、本発明の他の実施形態における電解加工装置を示す斜視図である。この実施形態の前記実施形態と異なる点は、加工電極234aとして、楕円体又は球状のものを使用し、この加工電極234aを下降させたとき、この表面に取付けたイオン交換体238aの下部が保持部230で保持した被加工物Wに点接触した状態で、加工電極234aと保持部230が回転するようにした点にある。その他の構成は、第3の実施形態のものと同様である。

【0085】この例によれば、加工部の面積が小さくなって、加工部周辺への超純水210の供給が容易に行われて、安定した条件で加工を行うことができる。本発明によれば、超純水以外のケミカルを使用しないので、加工槽212内の汚染は加工工程で発生する反応生成物のみである。超純水の循環処理を行うことで、排水量も低減し、また、薬液の処理も不要であるので、稼動コストを極めて小さく抑えることができる。

【0086】（実施例7）図10乃至図12に示す電解加工装置を用いて銅板の加工を行った。イオン交換体（触媒）238として、強酸性カチオン交換繊維を用いた。被加工物Wを固定した状態で、直径100mmの加工電極234を60rpmの回転速度で回転させ、133mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で1分間加工を行った。この時、超純水ノズル242を用いて、加工電極234の回転方向の上流側から加工電極234と被加工物Wと間に超純水を高圧で吹き付けた。この高圧超純水の超純水ノズル242の出口での平均流速は5.3m/sである。また、この加工条件での平均加工深さは1.5μmである。

【0087】ここで、超純水ノズルを使用した場合と使用しない場合について、位相シフト干渉顕微鏡によって194ミクロン×258ミクロンの領域の表面粗さ（中心線平均粗さRa）と、エッチピット生成の有無、イオン交換繊維の繊維痕の有無を調べた。

【0088】その結果、超純水ノズルを使用しない場合の加工表面粗さがRa=93nmであるのに対して、超純水ノズルを使用した場合はRa=51nmと1/2程度に表面粗さが低減された。また、超純水ノズルを使用しない場合は、エッチピットが多数生成し、イオン交換繊維の繊維痕も見られるのに対し、超純水ノズルを使用することによってエッチピットも繊維痕もない加工面が得られた。

【0089】（実施例8）下記の表6に示す条件で、図10乃至図12に示す電解加工装置と図13に示す電解加工装置も用いて銅板の加工を行い、表面粗さの比較を行った。図10乃至図12に示す電解加工装置の加工電

極234として、直径100mmの円筒状のものを、図13に示す加工電解装置の加工電極234aとして、直径50mmの球面状のものをそれぞれ使用して、これらを20~250rpmの回転速度で回転させ、電流密度33~333mA/cm<sup>2</sup>の範囲で加工を行った。これらの加工において最も表面粗さの小さな加工面は、図10乃至図12に示す電解加工装置においてRa=51nm（60rpm、133mA/cm<sup>2</sup>）、図13に示す電解加工装置において40nm（120rpm、133mA/cm<sup>2</sup>）であった。なお、上記のいずれの場合においても超純水ノズルを使用しており、加工後の銅板にエッチピットや繊維痕はほとんど見られなかった。

【表6】

被加工物	銅板
触媒材料	強酸性カチオン交換繊維
回転数	60rpm
電流密度(電流値)	133mA/cm <sup>2</sup> (1.0A)
平均加工速度	1.5μm/min
電圧印加時間	1分間

【0090】（実施例9）図13に示す電解加工装置を用い、加工電極234aを120rpmの回転速度で回転させ、電流密度0.13A/cm<sup>2</sup>の条件で1分間銅板の加工を行い、被加工物（銅板）Wを回転させない場合と回転させた場合の表面粗さについて比較を行った。被加工物Wを回転させずに加工をした場合は、加工電極234aの回転方向に沿ったうねりが観測され、表面粗さがRa=40nmであった。これに対し、被加工物Wを10rpmの回転速度で回転させて加工した場合は、回転方向に沿ったうねりが観測されずに、また表面粗さもRa=20nmまで低減することができた。

【0091】さらに、電流密度と加工電極234aの回転速度の組み合わせを変えて加工を行った結果、加工電極234aの回転速度が250rpm、電流密度が0.13A/cm<sup>2</sup>、被加工物Wの回転速度が10rpmという加工条件で、Ra=10nmの加工面を得ることができた。

【0092】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、うねりやエッチピット、更にはイオン交換繊維の痕（加工痕）などによる表面粗さを低減して、被加工物の加工精度を更に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態における電解加工装置の概要を示す断面図である。

【図2】図1に示す装置を用いてアルミニウムの除去加工を行った時の電流密度と加工速度の関係を、電極を逆にした場合、更には強塩基性アニオン交換能を付与した不織布の代わりに強酸性カチオン交換能を付与した不織布を使用した場合と共に示すグラフである。

【図3】図1に示す装置を用いて鉄の除去加工を行った

時の電流密度と加工速度の関係を、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布の代わりに強酸性カチオン交換能を付与した不織布を使用した場合と共に示すグラフである。

【図4】図1に示す装置を用いて銅の除去加工を行った時の電流密度と加工速度の関係を、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布の代わりに強酸性カチオン交換能を付与した不織布を使用した場合と共に示すグラフである。

【図5】本発明の第2の実施形態における電解加工装置の概要を示す断面図である。

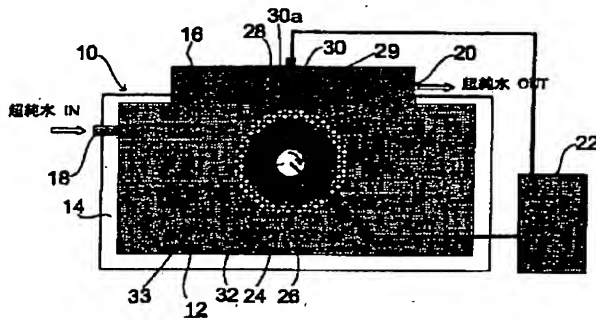
【図6】図1に示す装置を用いてp型シリコンの加工を行った時の回転速度と加工速度との関係を示すグラフである。

【図7】図1に示す装置を用いてn型シリコンの加工を行った時の回転速度と加工速度との関係をp型シリコンの加工を行った時と比較して示すグラフである。

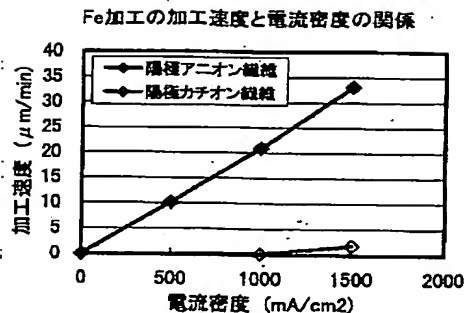
【図8】図1に示す装置を用い、触媒としてカチオン交換繊維を用いてアルミニウムの除去加工を行った時の回転速度と加工速度との関係を示すグラフである。

【図9】図1に示す装置を用い、触媒としてアニオン交換繊維を用いてアルミニウムの除去加工を行った時の回\*

【図1】



【図3】



\* 転速度と加工速度との関係を示すグラフである。

【図10】本発明の第3の実施形態における電解加工装置の全体構成の概要を示す概念図である。

【図11】図10に示す加工装置本体の縦断正面図である。

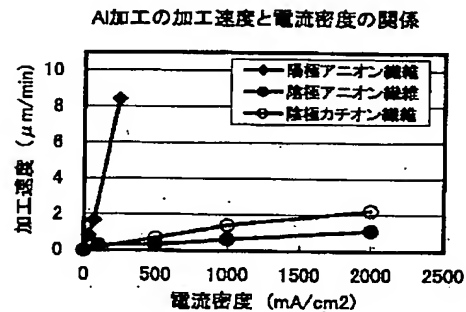
【図12】図11に示す保持部及び加工電極を示す斜視図である。

【図13】本発明の他の実施形態における電解処理装置の保持部及び加工電極を示す斜視図である。

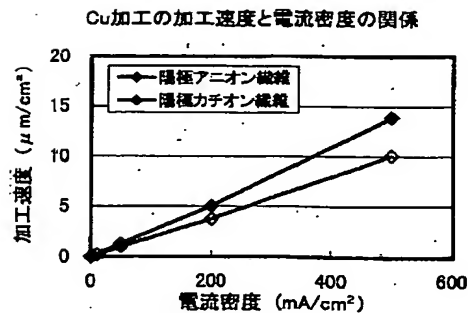
【符号の説明】

- 10 超純水
- 12 加工槽
- 14 加工装置本体
- 18 超純水循環・精製部
- 22 超純水循環・精製装置
- 26 圧力トランスミッタ
- 28 高圧超純水供給装置
- 30 保持部
- 34, 34a 加工電極
- 38, 38a イオン交換体(触媒)
- 40 電源
- 42 超純水ノズル

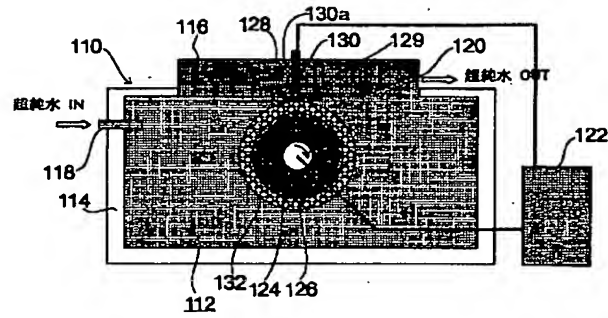
【図2】



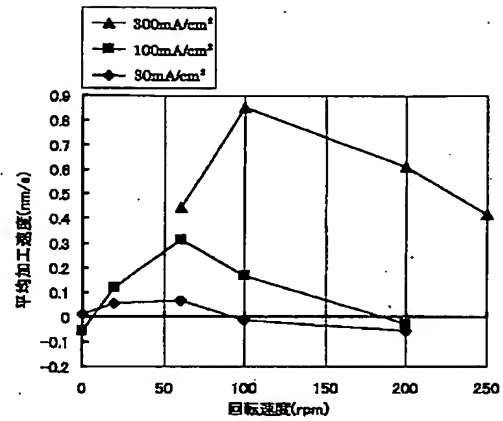
【図4】



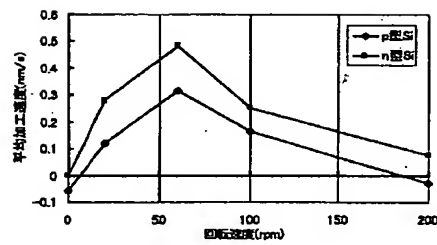
【図5】



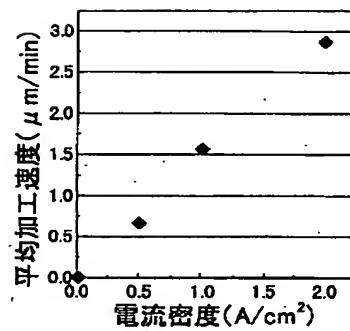
【図6】



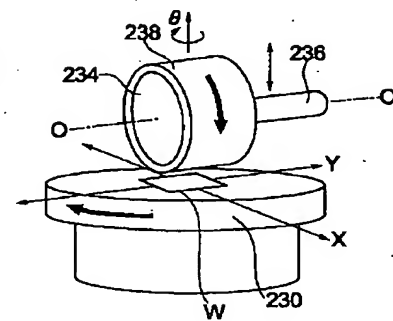
【図7】



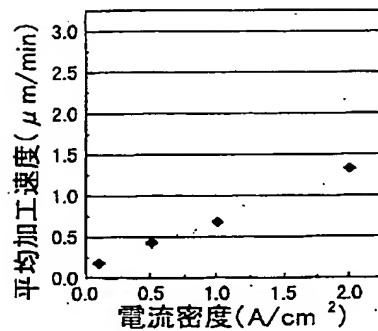
【図8】



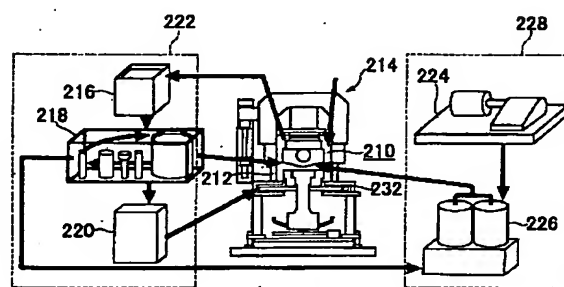
【図12】



【図9】

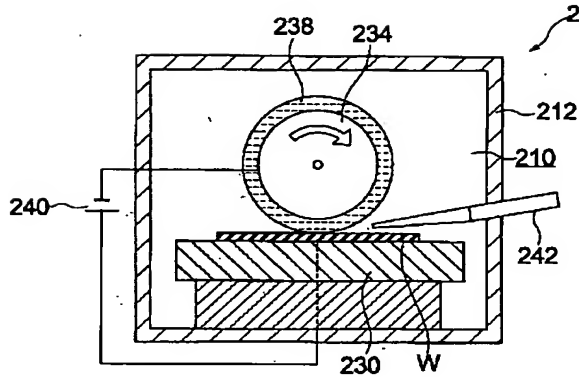


【図10】

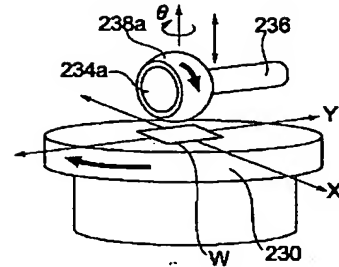




【図11】



【図13】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年7月13日（2001. 7. 13）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】このように、被加工物を陽極とした超純水中で、かつ強塩基性アニオン交換能を付与した触媒の存在の下で電解加工を施すことで、アルミニウムや鉄といった、これまで除去加工が困難であった材料の効率的な除去加工が可能となる。また、被加工物と対向電極である陰極との間を流れる超純水の流速を上げて、安定な加工を行うことができる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】また、加工後に生じる可能性のある加工くずは加工部の下流側で強制的に加工くずを吸い取り、加工雰囲気的清浄にしている。更に、超純水は常時オーバーフローをして置換し、図示しない別の超純水装置にて加工槽内の超純水を精製している。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】（実施例4）図5に示す電解加工装置を用いて、シリコンの加工を行った。使用したシリコンは、抵抗率11.5～15.5Ω・cmのp型シリコンで、

超純水に面する下面（被加工面）12.5mm×34mmの寸法の内、12.5mm×8mmの部分のみを露出させて超純水に接触させ、他の部分はPEEK材（ポリエーテルエーテルケトン）でマスクした。水分子の分解を促進する触媒材料として、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布（アニオン繊維）を用いた。加工条件は、下記の表2に示す通りであり、3種類の電流密度条件で加工速度と陽極の回転速度の関係を測定した。結果を図6に示す。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】（比較例2）水分子の分解を促進する触媒材料として、強塩基性アニオン交換能を付与した不織布の代わりに、強酸性カチオン交換能を付与した不織布を用いて同様の加工を行った。この場合、シリコンの表面にはほとんど変化は見られず、皮膜の生成や除去加工は起きなかった。このことから、被加工物の電気的な極性のみならず、イオン交換不織布の種類にも本発明の加工現象が依存することが判る。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】加工装置本体214は、図11及び図12に詳細に示すように、半導体ウェハ等の被加工物Wを吸着等によって着脱自在に水平に保持する保持部（保持テーブル）230を有している。保持部230で保持された被加工物Wは、超純水210中に浸漬された状態で、

X、Y方向に水平移動自在で、θ軸（Z軸）を中心に水平面上を回転するようになっている。この保持部230は、被加工物Wを保持するとともに、被加工物Wへの給電を行う役割を果たすもので、例えばチタン製でその表面に1μmの白金めっきが施されている。また、ラジアル方向、スラスト方向ともに超純水による静圧軸受232（図10参照）で支持されている。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正内容】

【0082】このような装置において、保持部230で被加工物Wを保持し、加工電極234を下降させて、この加工電極234の周囲に取付けたイオン交換体238を被加工物Wの表面に線接触又は近接させる。この状態\*

＊で、超純水循環・精製装置222によって、加工槽212内の超純水210を精製しながら循環させつつ、加工電極234を電源240の陰極に、被加工物Wを電源240の陽極にそれぞれ接続して、加工電極234と被加工物W間に電圧を印加する。同時に、保持部230と加工電極234とを超純水210を巻き込む方向に同時に回転させ、この回転方向の上流側に配置した超純水ノズル242から加工電極234と被加工物Wとの間に超純水を高圧で吹き付ける。これにより、イオン交換体（触媒）238の固体表面での化学反応により生成した水素イオンと水酸化物イオンとによって、除去加工を行う。この場合、加工槽212内に超純水210の流れが形成され、これがイオン交換体（不織布）238内を流通することにより、水素イオンと水酸化物イオンが多量に生成され、これを被加工物Wの表面に供給して効率のよい加工を行うことができる。

#### フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム (参考)

C 2 5 D 11/34

3 0 2

C 2 5 D 11/34

3 0 2

17/00

17/00

A

C 2 5 F 3/00

C 2 5 F 3/00

C

7/00

7/00

J

(72)発明者 白樫 充彦

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(72)発明者 小畠 厳貴

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(72)発明者 當間 康

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 斉藤 孝行

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

Fターム (参考) 3C059 AA02 EA02 EA08 EB00 EC02

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**